(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2003 年10 月2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類7:

WO 03/080004 A1

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/03412

A61K 7/02

(22) 国際出願日:

2003年3月20日(20.03.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-085194 特願2002-128364

2002年3月26日(26.03.2002) JP 2002年4月30日(30.04.2002) JP

特願2002-234763 2

2002 年4 月30 日 (30.04.2002) JP 2002 年8 月12 日 (12.08.2002) JP

特願2002-366767

2002年12月18日 (18.12.2002) JP

特願2002-366766

2002年12月18日(18.12.2002) IP

特願2003-032078 2003年2月10日(10.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株 式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東 京都 中央区日本橋茅場町 I丁目14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 真規 (SHIMIZU,Masaki) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都 墨田 区文花 2丁目1番3号 花正株式会社研究所内 Tokyo (JP). 津田 ひろ子 (TSUDA,Hiroko) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都 墨田区文花 2丁目1番3号 花主株式会社研究 所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人:特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町 1 丁目3番6号共同ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

-- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CLEANSING PREPARATION

(54) 発明の名称: クレンジング化粧料

(57) Abstract: The invention provides a water-resistant cleansing preparation which takes the form of a transparent liquid and does not cause lowering in the cleansing power or deterioration in the appearance or the feelings in use even when contaminated with water, specifically, a transparent liquid cleansing preparation which consists of a composition comprising the following components (A) to (D) and does not turn cloudy even when 50 parts by weight of water is added per 100 parts by weight of the composition: (A) at least one nonionic surfactant selected from among (a) monoglycerol fatty acid esters wherein the fatty acid residue has 12 to 18 carbon atoms, (b) polyglycerol fatty acid esters wherein the fatty acid residue has 12 to 18 carbon atoms, (c) isostearyl pentacrythryl glyceryl ether, and (d) liquid nonionic surfactants having polyalkylene glycol chains and exhibiting IOB of 0.75 to 1.05, (B) a nonionic surfactant except the component (A), exhibiting IOB of 1.1 or above, (C) a liquid oil component, and (D) at most 12 wt% of water.

(57) 要約: 透明な液状を呈し、水が混入してもクレンジング力の低下や、外観及び使用感の悪化が生じない、耐水性のあるクレンジング化粧料を提供する。 次の成分(A)~(D):(A)(a)炭素数 1 2~ 1 8 の脂肪酸残基を有するモノグリセリン脂肪酸エステル、 (b)炭素数 1 2~ 1 8 の脂肪酸残基を有するポリグリセリン脂肪酸エステル、 (c)イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル、及び (d) I O B O 、 7 5~ 1 . O 5 であるポリアルキレングリコール鎖を有する液状の非イオン界面活性剤から選ばれる 1 種以上の非イオン界面活性剤、(B)(A)以外の I O B 1 . 1以上の非イオン界面活性剤、(C)液体油成分、(D) 1 2 重量%以下の水を含する組成物であって、該組成物 1 O O 重量部に対して 5 O 重量部の水を加えたときに白濁しない透明な液状クレンジング化粧料。1

明細書

クレンジング化粧料

技術分野

本発明は、クレンジング化粧料に関し、更に詳細には、透明で美麗な液状を呈し、優れたクレンジング力を有するとともに、水で濡れた皮膚に使用しても白濁を起こすことがないクレンジング化粧料に関する。

背景技術

従来、水で洗い流して使用するか又はふき取って使用する化粧落とし用のクレンジング化粧料としては、油成分を配合したクリーム状、乳液状、ゲル状、溶液状の形態のものがあり、これらは通常、非イオン界面活性剤で油成分及び水を乳化又は可溶化して製造されている(例えば、特開平 3-161428 号公報等)。

しかしながら、従来の油性クレンジング化粧料は、水で濡れた皮膚に使用すると、水の介在により、乳化物や懸濁物となって白濁して外観が悪くなるとともに、油性汚れに対するクレンジング力が著しく低下し、さらには使用感が悪くなることがあるため、特に浴室での使用には不向きであった。

これまでに、安定な可溶化状態を得るための多くの研究がなされ、10~20%程度の多価アルコールを添加したり、特定の界面活性剤を使用する等の方法が提案されているが、濡れた皮膚に使用することを想定した、オイルを主成分としたクレンジング化粧料については、未だ十分に満足できるものは提供されていない。例えば、特開平4-5213号公報、特開平6-219923号公報には、特定の非イオン界面活性剤と水酸基を有する水溶性化合物、液状油及び水を含有するクレンジング用組成物が提案されているが、これらのものは粘度が300mPa·s以上の組成物が大部分であり、油性メイク(特に油性マスカラ)に対するなじみや浮きが悪い

1

という問題があった。また、浴室等で、濡れた皮膚に使用する場合には、水分の 混入によって、しっかりとした液晶構造をとってしまうなど、増粘してメイクに 対する洗浄力が大きく低下したり、白く濁って油性メイクに対する洗浄力が大き く低下するなど、十分な耐水性を備えているとは言えず、十分満足できるもので はなかった。

本発明の目的は、透明な液状を呈し、水が混入しても増粘や白濁を起こさず、 クレンジング力の低下や外観及び使用感の悪化を生じない、耐水性のあるクレン ジング化粧料を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、有意な量の水が混入しても乳化や懸濁によって白濁したり、大きく増粘したりしない油性透明液状組成物が設計できれば、浴室や洗面台など手や顔が濡れた環境下で使用することができ、クレンジング力の低下及び外観や使用感の悪化が生じないクレンジング化粧料を提供することができること、そしてかかる組成物は特定の界面活性剤と油剤を組み合わせることにより達成できることを見出した。

本発明は、次の成分(A)~(D):

- (A)(a) 炭素数 $12 \sim 18$ の脂肪酸残基を有するモノグリセリン脂肪酸エステル、
 - (b) 炭素数12~18の脂肪酸残基を有するポリグリセリン脂肪酸エステル、
 - (c)イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル、及び
 - (d) I O B O . 7 5 ~ 1 . 0 5 であるポリアルキレングリコール鎖を有する液状の非イオン界面活性剤

から選ばれる1種以上の非イオン界面活性剤、

- (B) (A)以外のIOB1.1以上の非イオン界面活性剤、
- (C) 液体油成分、
- (D) 12重量%以下の水

を含有する組成物であって、該組成物 1 0 0 重量部に対して 5 0 重量部の水を加えたときに白濁しない透明な液状クレンジング化粧料を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる成分(A)は、前記(a)~(d)から選ばれるものである。

- (a) 炭素数 1 2~1 8 の脂肪酸残基を有するモノグリセリン脂肪酸エステルとしては、低温での析出を抑えるために、炭素数 1 2~1 8 の脂肪酸残基が不飽和結合又は分岐構造を有するものが好ましい。特に、オレイン酸モノグリセリド、リノール酸モノグリセリド、イソステアリン酸モノグリセリドが好ましい。
- (b) 炭素数 1 2~1 8 の脂肪酸残基を有するポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンの重合度が 2~6 のポリグリセリンと脂肪酸とのエステルが好ましく、特に重合度 2 のポリグリセリンと脂肪酸とのモノエステルが、耐水性を高める点から好ましい。特にモノラウリン酸ジグリセリル、モノオレイン酸ジグリセリル、モノイソステアリン酸ジグリセリルが好ましい。
- (d) I O B が 0.75~1.05であるポリアルキレングリコール鎖を有する液状の非イオン界面活性剤は、好ましくは I O B が 0.80~0.95で、親水基としてポリアルキレングリコール鎖を有するものである。常温で液状のものが、低温で析出しにくく好ましい。

ここで、IOB (無機性-有機性バランス)とは、親水性-親油性のバランスを示す指標であり、本発明においては小田、寺村らによる次式を用いて算出している。なお、無機性値及び有機性値は有機概念図 (藤田穆、有機化合物の予測と有機概念図、化学の領域 Vol. 11, No. 10 (1957) p. 719-725) に基づき求められる。

(d)の非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレン(以下POEと表記する)脂肪酸エステル、POEアルキルエーテル、脂肪酸POEアルキルエーテル、

POEソルビタン脂肪酸エステル、POEソルビット脂肪酸エステル、POEグリセリン脂肪酸エステル、POE硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンアルキルエーテル等が挙げられる。

より具体的には、POE(6)オレイルエーテル(IOBO.83)、POE(5)ラウリルエーテル(IOBO.95)、POE(15)ラウリルエーテルステアレート(IOBO.94)、POE(8)ジラウレート(IOBO.81)、POE(12)ジイソステアレート(IOBO.80)、POE(12)ジラウレート(IOBO.98)、POE(30)ソルビトールテトラオレエート(IOBO.90)、POE(6)モノイソステアレート(IOBO.91)、POE(6)モノオレエート(IOBO.90)、POE(6)グリセリルモノイソステアレート(IOBO.84)、POE(8)グリセリルモノイソステアレート(IOBO.84)、POE(8)グリセリルモノイソステアレート(IOBO.95)、POE(30)グリセリルトリイソステアレート(IOBO.97)等が挙げられる。

成分 (A) としては、前記(a) \sim (d) から選ばれる 1 種以上を組み合わせて用いることができるが、(a) 及び(b) を組み合わせて用いる場合には、(a):(b) が 2 0:80 \sim 80:20 (重量比)、特に 25:75 \sim 50:50 の範囲で使用するのが好ましい。この範囲内であれば、洗い流し中にぬるぬるとした感触が残らず、しかも低温において沈殿物が析出し難くなる。

成分(A)は、1種以上を用いることができ、全組成中に合計で $1\sim15$ 重量% 含有するのが好ましい。特に(a)、(b)、(c)についてはそれぞれ $3\sim8$ 重量%含有するのが、十分な耐水性が得られるとともに使用感が良好であるので好ましい。また、(d)については $8\sim15$ 重量%含有するのが、十分な耐水性が得られるので好ましい。

本発明で用いる成分(B)は、成分(A)以外の非イオン界面活性剤で、IO Bが1.1以上、好ましくは1.2~2.0の水溶性のものである。IOBが

1. 1未満のものでは、十分な耐水性を得ることができないとともに、さっぱりとした洗い流し性も得られない。

具体的には、POEモノ脂肪酸エステル、脂肪酸POEグリセリル(POE鎖を付加したグリセリンと脂肪酸のエステル)、モノ脂肪酸POEグリセリン(モノ脂肪酸グリセリンにPOE鎖を付加した構造)、アルキルグルコシド、POEソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。特に、POEモノ脂肪酸エステル、脂肪酸POEグリセリル、モノ脂肪酸POEグリセリン、アルキルグルコシドが、低粘度かつ、耐水性に優れた組成物を作ることができ、好ましい。更に具体的には、POEモノラウレート(IOB=1.34)、モノヤシ油脂肪酸POEグリセリン(IOB=1.22)、アルキル鎖C9~11で糖縮合度1~2のアルキルグルコシド(IOB=1.84)が、口紅などの色物に対し、水分存在下(濡れた皮膚上でマッサージする時や洗い流し時)で良好な洗浄力を発揮するので好ましい。これらの成分を配合することにより、幅広いメイク汚れに対して優れた洗浄力を有する耐水性の高い油性クレンジング化粧料を得ることができる。

成分(B)の非イオン界面活性剤は、2種以上を用いることもでき、全組成中に $5\sim30$ 重量%、特に $7\sim16$ 重量%含有するのが、十分な耐水性が得られるとともに、洗い流し性が良好であり好ましい。

成分(C)の液体油成分は、25℃において流動性を示すものである。

かかる液体油成分としては、通常化粧料に使用されるものであれば特に制限されず、例えば流動パラフィン、流動イソパラフィン、ポリイソブテン、スクワラン等の炭化水素油; ヘキサデシルー1, 3ージメチルブチルエーテル等のエーテル油(特開平9-87223号公報参照); パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、2ーエチルヘキサン酸セチル、イソノナン酸トリデシル等のモノエステル油; トリ(2ーエチルヘキサン酸) グリセリン、トリ(カプリル酸・カプリン酸) グリセリン等のトリエステル油; オリーブ油、ホホバ油、マカダミアナッツ油等の植物性油; デカメチルシクロペンタシロキサン、メチルフェニルポ

リシロキサン等のシリコーン油などを用いることができる。

これらのうち、デカメチルシクロペンタシロキサン;炭素数20~30で、かつ無機性値が75以下の油が、水を可溶化するのに効果的であり好ましい。ここで、無機性値とは、前記のIOBを求める際に用いる有機概念図により決定される値である。

炭素数20~30で、かつ無機性値が75以下の油としては、例えば平均炭素数20~30の流動パラフィン(例えば、カネダ社製、ハイコールK230;無機性値0、平均炭素数24等)、流動イソパラフィン(例えば、日本油脂社製、パームリームEX;無機性値0、平均炭素数21等)、スクワラン(無機性値0、平均炭素数30)、パルミチン酸イソプロピル(無機性値60、炭素数19)、イソノナン酸イソトリデシル(無機性値60、炭素数22)、2-エチルヘキサン酸セチル(無機性値60、炭素数24)、ヘキサデシル-1、3-ジメチルプチルエーテル(無機性値20、炭素数22)等が挙げられる。

成分(C)の液体油成分は、2種以上を用いることもでき、全組成中に50~85重量%、特に70~85重量%含有するのが、油性メイクの洗浄力に優れており好ましい。また、その中でも特にデカメチルシクロペンタシロキサン;炭素数20~30で、かつ無機性値が75以下の油を全組成中に40~85重量%含有するのが好ましい。

成分(D)の水は、全組成中に $0\sim12$ 重量%、好ましくは $2\sim7$ 重量%含有される。12重量%を超えると、半透明になったり、経時で相分離を起こすことがあり、好ましくない。

本発明のクレンジング化粧料には、更に、成分(E)として、IOBが0.6 以下である、非イオン界面活性剤、高級アルコール、高級脂肪酸又はグリセリン 誘導体を含有できる。これらの化合物は、IOBが0.6以下、好ましくは0. 25~0.6、特に好ましくは0.3~0.6である。成分(E)を含有させる ことにより、より高い耐水性を維持することが可能となり、また、洗い流し時の

肌のぬるつきを低減することができる。

このような非イオン界面活性剤としては、ジグリセリルジアルキレート、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、POE脂肪酸エステル等が挙げられ、具体的には、ジイソステアリン酸ジグリセリル(IOB0.41)、ジオレイン酸ジグリセリル(IOB0.42)、モノオレイン酸プロピレングリコール(IOB0.38)、BO.39)、モノイソステアリン酸プロピレングリコール(IOB0.38)、モノラウリン酸プロピレングリコール(IOB0.53)、POE(6)ジイソステアレート(IOB0.53)、POE(6)ジオレエート(IOB0.52)等が挙げられる。

高級アルコールとしては、炭素数 18 以下のもので、例えばミリスチルアルコール(IOB=0.36)、イソステアリルアルコール(IOB=0.29)、オレイルアルコール(IOB=0.28)等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、イソステアリン酸(IOB=0.56)等が挙げられる。また、グリセリン誘導体としては、イソステアリルモノグリセリルエーテル(IOB=0.53)等が挙げられる。

成分(E)は、2種以上を用いることもでき、全組成中に0.5~15重量%、 特に2~8重量%含有するのが、すすぎ時の感触に優れるので好ましい。

また、本発明のクレンジング化粧料は、前記成分以外に、例えば非イオン界面 活性剤の溶解性の調節や使用感の向上のため、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチルカルビトール等のグリコールエーテル類、エタノール等のアルコール類を含有させることができる。これらのアルコール系成分の含有量は、経時で相分離したりしない安定な透明の組成物にするため、5重量%以下、特に2重量%以下であるのが好ましい。

さらに、粘度を調節するための、超微粒子シリカ、パルミチン酸デキストリン、 有機性ペントナイト等の増粘剤;クエン酸、リン酸などの有機酸又は無機酸;無 機塩類、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、高分子化

合物、殺菌剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、キレート剤、香料、色素、エキス類、 薬効剤等も含有できる。

本発明のクレンジング化粧料は、所定の成分を適宜混合することによって得られ、常温で固体の原料については一度溶解した後に、全成分を均一に混合することにより、容易に製造することができる。

本発明のクレンジング化粧料は、透明な液状のものである。透明とは、濁度計で波長530nmにおいて精製水をリファレンスにして測定した透過率が、0.001重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高い状態をいう。色素や粉体等の配合がある場合は、それらを含まない状態で測定して透明であれば、本発明の範囲に含まれるとする。また、液状とは、25℃における粘度が1000mPa·s (B型粘度計、ローター2、30rpm)以下の状態をいう。25℃において該組成物の粘度は300mPa·s以下、特に100mPa·s以下であるのが好ましい。また、該組成物100重量部に対して50重量部までの水を加えて混合していくとき、25℃における粘度が常に2000mPa·s以下であるのが好ましく、特に常に1000mPa·s以下であるのが好ましい。

また、本発明のクレンジング化粧料は、該組成物 100 重量部に対して 50 重量部の水を加えたときに白濁しないものである。ここで、白濁とは、乳化や懸濁に起因するものであり、 $28\sim30$ ℃にて、濁度計(デジタル比色計 mini photo 5;10 mm Φ ガラスセル;三紳工業社製)で波長 530 n mにおいて精製水をリファレンスにして測定した透過率を、酸化チタン(酸化チタン 1A-C、粒径 $0.1\sim0.5$ μ m程度:テイカ社製)の 0.02 重量%懸濁水溶液の透過率と比較し、0.02 重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低いものを白濁とする。

本発明のクレンジング化粧料は、該組成物100重量部に対して50重量部までの水を加えて混合するとき、常に透明又は半透明の状態をとる温度が25~35℃の範囲内に存在するものであるのが好ましい。更には、組成物100重量

部に対して100重量部までの水を加えて混合するとき、常に透明又は半透明の 状態をとる温度が $28\sim32$ \mathbb{C} の範囲内に存在するものであるのが好ましい。そ して特に好ましいのは、該組成物100 重量部に対して100 重量部までの水を 加えて混合していくときに、28 \mathbb{C} ~ 32 \mathbb{C} の温度範囲全域で常に透明又は半透 明の状態をとる場合である。

ここで、透明または半透明の状態とは、言い換えるならば前記のような白濁を していない状態である。

水 5 0 重量部ないし 1 0 0 重量部の混入まで乳化されず、透明又は半透明の可溶化状態が続くことが必要である根拠は、以下により示される。

例えばフェイス用クレンジングオイルの場合、オイル2gに対して、手が軽く 濡れている場合は約1g、手がびしょびしょに濡れている場合は2g程度の水が 混入する。またボディ用クレンジングオイルの場合、片腕に3g使用するとして、 腕が軽く濡れている場合は1~1.5g程度、腕がびしょびしょに濡れている場 合は2.5~3g程度の水が混入する。

そして、皮膚の表面温度は約30℃(表面温度計で測定される)であることから、本発明の組成物は、上記の使用場面で水が混入する条件下で、皮膚表面温度付近、即ち25~35℃の範囲内、より好ましくは28~32℃の範囲内に、油が水を可溶化する温度領域が存在することが重要である。

25~35℃の範囲内に油が水を可溶化する領域が存在せず、透明又は半透明 を維持できない場合は、濡れた皮膚上で使用すると白濁してしまい、マッサージ 感や外観が悪くなる。更に、O/W乳化物になる場合は油汚れを溶かす能力が弱 くなり、W/O乳化物になる場合はすすぎ性が悪くなる。

本発明においては、成分(A)、(B)及び(E)の混合物のIOBを調節することが重要であり、混合IOBは $0.8 \sim 1.2$ 、特に $0.9 \sim 1.1$ の範囲であるのが好ましい。混合IOBが0.8未満の場合、濡れた皮膚上で使用して水と混ざるとW/O乳化物になって白濁してしまい、マッサージ感や外観が悪くな

るとともに、すすぎ性が悪くなり好ましくない。また、混合 IOBが1.2を超えると、濡れた皮膚上で使用して水と混ざると〇/W乳化物になって白濁してしまい、マッサージ感や外観が悪くなるとともに、油汚れを溶かす能力やオイル独特のマッサージ感が失われるために好ましくない。

混合 I O B は、成分(A)、(B) 及び(E) の合計量とそれぞれの種類、および油剤の種類が固定されればおおむね一定の値をとる。適正な混合 I O B は、該組成物 1 0 0 重量部に対して 5 0 重量部の水を加えて混合したときに、約30℃において系全体が白濁しないように成分(A)、(B) 及び(E) の配合量を調節し、選択した混合比率において、各々の成分固有の I O B と配合量をもとに、計算することにより決定することができる。なお、混合 I O B は、例えば活性剤 a と活性剤 b と活性剤 c の場合、以下の式で求めることができる。

混合 I O B (a) × a の重量% + I O B (b) × b の重量% + I O B (c) × c の重量%}
{a の重量% + b の重量% + c の重量%}

成分 (A) として成分 (d) を用いる場合、成分 (d) 及び (B) の合計量に対する成分 (d) の分率、即ち、成分 (d) / {成分 (d) / {太多 (d) / {太多 (d) / [上記範囲より大きくなると、すすぎ性を高める水溶性活性剤成分 (d) に由来するぬるつき感が大きくなる傾向があり、また、この比率が上記範囲より小さくなると、十分な耐水性が得にくくなる。

また、本発明においては、該組成物100重量部に対して50重量部から100重量部までの水を加えて混合していくときの粘度が常に300mPa·s以下であるのが好ましい。粘度がこれ以上高くなると、水で濡れている肌の上で使用する場合と、乾いた肌の上で使用する場合のマッサージ感の差違が大きくなり快適に使用できにくくなる。

本発明のクレンジング化粧料は、水を加えてメイク落としに使用することができる。使用時に水を加える方法としては、クレンジング化粧料に使用前に水を加える方法、予め水で濡らした手にクレンジング化粧料をとって使用する方法、浴室内で顔や手が濡れた状態で使用する方法等が挙げられる。加えられる水の量は、クレンジング化粧料100重量部に対して20~100重量部であるのが好ましい。

本発明のクレンジング化粧料は、水と混合してもクレンジング力が低下することがなく、水を混合することにより、適度なマッサージ感が得られるとともに、マッサージ中の肌にべたつき感を感じにくくなる。

実施例

実施例1~29、比較例1~18

表1~表6に示す組成のクレンジング化粧料を製造し、得られたクレンジング 化粧料の外観、性状、メイク落ち、水を混合したときの透過率、メイク落ち、洗 い流し性、及び総合性能について評価した。結果を表1~表6に示す。

(製法)

成分(A)、(E)及びその他の成分を、成分(C)に加温して完全に溶解した後、成分(B)及び(D)を加えて均一に混合して、クレンジング化粧料を得た。

(評価方法)

(1) 外観:

25℃、40℃において、濁度計(デジタル比色計 mini photo 5; 10mmΦガラスセル;三紳工業社製)で波長530nmにおいて精製水をリファレンスにして透過率を測定し、0.001重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高いものを「透明」とし、0.001重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低く、0.02重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高いものを「半

透明」とした。

(2) 性状;

25℃において、B型粘度計 (ローター2、30rpm) で測定した粘度が、 1000mPa·s 以下のものを「液状」とした。

(3) メイク落ち:

油性メイク落ち;マスカラ(メイベリン社製、ダイアルマスカラ)を前腕部に直径約1.5cmに薄く塗り、3時間放置して乾燥させた後、各クレンジング化粧料(又は水50重量部と混合したもの)約25mgをのせ、指で軽く30回マッサージした。その後、流水で洗い流し、マスカラの残り具合を目視で観察し、以下の基準で判定した。

口紅メイク落ち;口紅(花王社製、オーブ ルージュライブリッシュRS415)を前腕部に直径約1.5cmに薄く塗り、3時間放置して乾燥させた後、各クレンジング化粧料(又は水50重量部と混合したもの)約25mgをのせ、指で軽く30回マッサージした。その後、流水で洗い流し、口紅の残り具合を目視で観察し、以下の基準で判定した。

◎:メイクの落ちが良好かつ浮きが早い。

○:メイクの落ちが良好。

○△:メイクの落ちがやや良好。

△:メイクの落ちがやや不良。

×:メイクの落ちが不良。

(4) 水と混合したときの透過率:

各クレンジング化粧料と水10重量部又は50重量部を混合した試料について、 濁度計(デジタル比色計 mini photo 5;10mm Φ ガラスセル;三紳工業社製)で波長530nmにおいて精製水をリファレンスにして透過率を測定し、酸化チタン(酸化チタンJA-C、粒径 $0.1\sim0.5\mu$ m程度:テイカ社製)の懸濁水溶液の透過率と比較して、以下の基準で評価した。

A:0.001重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高い。

B:0.008重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高く、0.001重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低い。

C:0.02重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高く、0.008重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低い。

D:0.02重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低い。

なお、本発明においては、手の平や顔面上の環境に相当する $25\sim35$ ℃の範囲内に水分が自重の50重量%混入しても白濁しない領域を持つことが好ましく、測定は各クレンジング化粧料100重量部に精製水を10重量部又は50重量部混合したものを、 $28\sim30$ ℃に温度を調節してから均一に混合した直後に行った。

(5) 洗い流し性:

各クレンジング化粧料を約2g前腕部に塗布し、ぬるま湯で洗い流したときの 洗い流し易さを評価した。

○:ぬめり感がなくなり、洗い流しやすい。

(): 洗い流しやすい。

△:洗い流しにくい。

×:いつまでも肌に油が残り、洗い流すことができない。

(6)総合性能;

10人の専門評価パネラーが、各クレンジング化粧料を使用して評価した。まず、顔に口紅及び油性マスカラを塗布し、約3時間おいて乾燥させた。次に、一度よく濡らしてから軽く水をきった状態の手に、各クレンジング化粧料を約2gとり、鏡を見ながら顔全体に伸ばして、メイクとなじませた後、ぬるま湯で洗い流した。この時の外観、メイク落ち、洗い流し性の総合的な評価を以下の基準で行った。

◎:10人中8人以上が良いと答えた。

○:10人中6~7人が良いと答えた。

△:10人中4~5人が良いと答えた。

×:10人中3人以下が良いと答えた。

| <u></u> | 地分 | | | | | 美加 | 施例 | | | |
|----------|--|---------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------|
| | 以 汀 (县既%) | | П | 2 | က | 4 | 2 | 9 | 7 | _∞ |
| ⋖ | オレイン徴モノグリセリド (エキセルO-95R、花玉社製) | 10B=0.62 | 3.70 | 3. 70 | | | | | 6.00 | 5.97 |
| | イソステアリン酸モノグリセリド (GWIS-100、日本エマルジョン社製) | 10B=0.63 | | | | | 6.50 | | | |
| | サフラワー油モノグリセリド (サンソフトNO.8090、太陽化学社ໝ * | 10B=0, 66 | | | | | | 4.63 | | |
| ļ | イソステアリルベンタエリスリルグリセリルエーテル (L.C-2、花王社戦) | IOB=0, 92 | 1.05 | 1.05 | 3.50 | 3.50 | | | | |
| <u>~</u> | | I0B=1.22 | | | | | | 16.54 | | |
| | ポリオキシエチレンモノラウレート (エマノーン1112, 花王社製) | IOB=1.34 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 11.50 | | 14. 20 | 14. 10 |
| ၁ | デカメチルシクロベンタシロキサン(シリコーンSH245、東レザ ウウーニング・シリコーン社動 | | 21.00 | 00 .02 | 25.00 | 23.00 | 21.50 | | 20.00 | 19.94 |
| | | C=22, 無機性値=60 | | | | | | 30.62 | - | |
| | | C=35, 無機性値=0 | 16.50 | 15.85 | 19.00 | 21.00 | 15.80 | | 12.00 | 13.04 |
| | 流動パラフィン ひイコールK230、カネダ社製 | C=24, 無機性値=0 | 36.82 | 31.02 | 23.00 | | 39.00 | 45.90 | 39.80 | 29.93 |
| | バルミチン酸イソプロピル (エキセパールIPP、花王社製) | C=19, 無機性值=60 | | 5.80 | 8.00 | 30.00 | | | 5.00 | 14.93 |
| Ω | 精製水 | | 3.60 | 3.50 | 1.00 | | 1.00 | 0.98 | 3.00 | 1.09 |
| ट्य | ジイソステアリン酸ジグリセリル (コスモール42、日清製油社製) | I0B=0. 41 | | | | 6.00 | | | | |
| | ミリスチルアルコール(カルコール4098、花玉社戦) | 10B=0.36 | 1.90 | 1.90 | 3, 50 | | 4.00 | 1.33 | | |
| | イソステアリン酸(日産化学社製) | I0B=0.56 | 0.68 | 0.68 | 0.50 | | 0. 70 | | | 1.00 |
| | 2-エチルヘキシルグリセリルエーテル (89%) (GE-EH、花王社製) | IOB=1.05 | 0.75 | 0.75 | 2.50 | 2.50 | | | _ | |
| ψ | POE(8)ジイソステアレート (エマレックス400di-15, | 10B=0. 63 | | | | - | | | | |
| 9 | ソルビタンモノステアレート (レオドールSP-S10、 花王社製) | 10B=0.93 | | | | | | | | |
| 一 | POE(6)ジイソステアレート (エマレックス300diーIS、日本エマルジョン社製) | IOB=0.53 | | | | | | | | |
| | プロピレングリコール | | | 1.75 | | | | | | |
| 大 | 外観 (25℃) | | 透明 | 城明 | 透明 | 透明 | 照 | 透明 | 殿 | 透明 |
| | (40°C) | | 透明 | 透明 | 透明 | 逐 | 城明 | 透明 | 透明 | 透明 |
| 性状 | Ł | | 液状 | 液伏 | 液状 | 液状 | 被张 | 数许 | 被决 | 被状 |
| × | メイク落ち (油性) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ¥ | 水と混合したときの透過率(%):水10重盘部と混合 | | A | A | Ą | ٧ | Ą | A | ပ | ∢ |
| | 水50重量部と混合 | | В | В | A | В | ၁ | В | В | В |
| 쏫 | - 1 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| × | 水50重騒部と混合時のメイク落ち(口紅) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 彩 | 洗い流し性 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 햹 | 総合性能 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*:リノール酸モノグリセリドを60~80重量%含有する

| | (% 鱼型) 女 谷 | | 美 | 艇 | 例 | | | 光教 | 多 | | |
|------------|--|-------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 6 | 10 | 11 | 1 | 2 | က | 4 | 5 | 9 |
| ¥ | オレイン酸モノグリセリド (エキセルO-95R、花王社製) 10 | IOB=0. 62 | 5.30 | | | 6.00 | | | | | |
| <u>.</u> . | イソステアリン酸モノグリセリド (GWIS-100、日本エマルジョン社製) 10 | IOB=0. 63 | | | | | | | | | |
| | サフラワー油モノグリセリド (サンソフトNO.8090、太陽化学社製)* 10 | 10B=0. 66 | | | | | | 6.34 | | | |
| | イソステアリルベンタエリスリルグリセリルエーテル (LC-2, 花玉社製) IO | 0B=0.92 | | 8.05 | 7.90 | | | | | | |
| 8 | (論) | 10 B =1.22 | | | | | | | | | |
| | - | IOB=1, 34 | 14.00 | 7.53 | 9.18 | | 20.25 | | 15.00 | 14.00 | 14.00 |
| ပ | デカメチルシクロベンタシロキサン(シリコーンSH245、東レ・ゲ ウローニンダ・シリコーン社ໝ | | 20.00 | 19.89 | 19. 51 | 20.00 | 19.92 | 19.55 | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| | - | C=22, 無機性値=60 | | | | | | | | | |
| | - | C=35, 無機性值=0 | 15.00 | | | | 10.04 | 21.47 | 16.00 | 15.00 | 15.00 |
| | が動パラフィン (VイコールK230、カネダ社製) | C=24, 無機性値=0 | 33. 75 | 39.66 | 38.03 | 44.00 | 29.86 | 24.63 | 26.00 | 28.00 | 33.40 |
| | バルミチン酸イソプロピル (エキセパールIPP、花玉社製) (C- | C=19, 無機性値=60 | 8. 00 | 24.87 | 24.38 | 30.00 | 8.03 | 22.90 | 11.00 | 13.80 | 10.00 |
| _ | 精製水 | | 2.00 | | | | 1.17 | 1.17 | | 2. 20 | 1.50 |
| ম | ジイソステアリン截ジグリセリル (コスモール42、日清製油社型) 10 | 10B=0.41 | | | | | 9.94 | | | | |
| | | 10B=0.36 | 1. 20 | | 1.00 | | | 3.94 | 6.00 | | |
| | イソステアリン酸 (日産化学社製) | 10B=0. 56 | 0.75 | | | | 0.79 | | | 1.00 | |
| | 2ーエチルヘキシルグリセリルエーテル (89%) (GE-EH、花玉社類) | 10B=1.05 | | | | | | | | | |
| ψ | POE(8)ジイソステアレート (エマレックス400diーIS, 日本エマルジョン社製) | 10B=0. 63 | | | | | | | | 6.00 | |
| 6 | ソルビタンモノステアレート (レオドールSPーS10、花王社製) | 10B=0.93 | | | | | | | 6.00 | | _ |
| <u></u> | POE(6)ジイソステアレート (エマレックス300djー18, 日本エマルジョン社製) | IOB=0.53 | | | | | | | | | 6. 10 |
| | ゾーヒレングリコール | | | | | | | | | | |
| 交 | 外観 (25℃) | | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 北西 | 整 | 透明 | 透明 |
| | (40C) | | 殿 | 腦 | 透明 | 透明 | 透明 | 1,500 | 1000 | 透明 | 透明 |
| 犎 | 性状 | | 被状 | 蒸 | 液状 | 液状 | 数 | 被状 | 被状 | 被状 | 被失 |
| × | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ¥ | 水と混合したときの透過率(%):水10重量部と混合 | | A | В | Ą | Δ | 4 | Δ | m | Δ | ပ |
| _ | 水50重量部と混合 | | ၁ | В | В | Ω | А | Д | Ω | Д | Ω |
| * | 水50重量部と混合時のメイク落ち (油性) | | 0 | 0 | 0 | 0 | ◁ | 0 | ◁ | × | × |
| * | 水50重量部と混合時のメイク落ち(口紅) | | 0 | 8 | 8 | ◁ | 0 | ◁ | 0 | 0 | 0 |
| 點 | 光シ治)在 | | 0 | 0 | 0 | × | 0 | × | 0 | 0 | 0 |
| 额 | 総合性能 | | 0 | 0 | 0 | × | × | × | × | × | × |
| - | The state of the s | | | | | | | | | |] |

*:リノール酸モノグリセリドを60~80重盟%含有する

| <u>ئ</u> | | ŀ | | | | - | į | 1 | | | |
|----------|--|-------------|--|----------|-------|-------|-------|----------|-----------|-------|-------|
| | 成 分 (插唇%) | ! | | | | * | 景 | <u>2</u> | | | |
| | | _ | 12 | 13 | 14 | 15 | 1.6 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Y | 阪本薬品工業社製) | 9 | 5.00 | | | | | | | | |
| | 7B、太陽化学社製) | 20 | | | | 4.86 | | | | | |
| | リー17 F、太陽化学社製) | 9 | | | | | 7. 25 | | | | |
| | モノイソステアリン酸ジグリセリル (コスモール41、日清製油社製) 108=0.79 | 6. | | 10, 30 | 5.10 | | | 3.31 | 3.95 | 3.94 | 3.86 |
| | 社製 | 1. | | | | | | 4.94 | 5.89 | 5.82 | 5.76 |
| | 0 | 12 | | | | 0.97 | | 0.88 | 1.05 | 1.04 | 1.03 |
| В | | | 11.00 | 12.81 | 13.12 | 14.11 | 60.9 | | | | 13.44 |
| | | 7. | | | | | _ | 17.59 | | | |
| | | 13 | | | | | | | 8, 39 | 4.14 | |
| | | 14 | | | | | | | | 6.41 | |
| ၁ | 哑 | | 21.50 | 19.71 | 20.19 | 20.91 | 18.55 | 16, 60 | 19.79 | 19.72 | 19.34 |
| | 、花玉社製) | | - | | | | 9.27 | | | | |
| | カネグ社戦) | C=35,無機性値=0 | | 15. 77 | 16.15 | 15.37 | | 12, 39 | 14.77 | 15.78 | 14.43 |
| | 流動パラフィン (ソイコールK230、カネダ社製) | 無機性値=0 ; | 39.00 | 39.44 | 40.39 | 38.91 | 46.37 | 41.55 | 41.43 | 41.42 | 36.45 |
| ۵ | | | 3.00 | 1.97 | 1.01 | 1.95 | 2.61 | 1.29 | 3.00 | | 3, 50 |
| ш | | 9 | 0.70 | | | 0.97 | 2.61 | 0.84 | 8 | 0.99 | 0.98 |
| | ミリスチルアルコール (カルコール4098、花王社製) | 9: | 4.00 | | 4.04 | 1.95 | | | | | |
| | S、太陽化学社製) | 0: | | | | | | | | | |
| | | | - | | | | 7.25 | | | | |
| ψ | . 一テル;89%水溶液(GE-EH、花玉社製) | 9 | | _ | | | | 0.61 | 0.73 | 0.74 | 0.71 |
| e : | 日本エマルジョン社製) | 3 | | | | | | | | | |
| 割 | 日本エマルジョン社製) | 3 | | | | | | | | | |
| | ピタン(レオド-ルスーパ-TW-1.106、花王社製) | | | | | | | | | | |
| | ソルビタンモノスデアレート (v4ド-ハSP-S10、花王社製) 10B=0.93 | 3 | | | | | | | | | |
| | プロピレングリコール | | | \dashv | | | | | | | 0.50 |
| 外観 | そ (25℃) | | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 野殿 | 透明 | 透明 |
| 住状 | | * | ســـــــــــــــــــــــــــــــــــــ | 被状 | 液状 | 液状 | 被状 | 被沃 | 数许 | 凝 | 被状 |
| X | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ¥ | 水と混合したときの透過率(%):水10算量部と混合 | | A | A | Ą | Ą | A | Ą | 4 | A | ∢ |
| | k 5 0 重量部と混 | | В | C | ၁ | Ą | ၁ | В | ၁ | В | В |
| ¥ | 水50 塩園部と混合時のメイク落ち(油性) | | 0 | 0 | 0 | 0 | TVO | 0 | 70 | 0 | 0 |
| X | 水50重量部と混合時のメイク落ち(口紅) | | 10 | 0 | 0 | 0 | 00 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 譲 | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 藐 | 総合性能 | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| ţ | | | | | | | | |
|--------|--|---|----------|----------|-------|-------|-------|-------|
| | (冷静期) か が | | | 北 | 較例 | | | |
| | (水)) (地區/4) | 2 | 8 | 6 | 10 | 1.1 | 12 | 13 |
| Ą | モノラウリン酸ジゲリセリル (SYゲリスター、阪本薬品工業社製) 100=1.06 | | | | | | | |
| | モノオレイン酸ジグリセリル (サンソフトQー17B、太陽化学社製) 108=0.80 | | | | | | | |
| | モノオレイン酸ヘキサゲリセリル (サンソフトQー17F、太陽化学社製) 108=1.20 | | | | | | | |
| | モノイソステアリン酸ジグリセリル (コスモール41、日清製油社製) 108=0.79 | | | | | | 3.86 | 4.46 |
| | | | | | | | 5.76 | 6.65 |
| | リセリルエーテル(LC-2、花王社製) | | | | | | 1.03 | 1.19 |
| В | ポリオキシエチレンモノラウレート(エマノーン111246、花王社製) 108=1.34 | 9.7 | 78 8.72 | 15.00 | 14.00 | 14.00 | | |
| | | | | | | | | |
| | モノラウリン酸POE(20)ソルビタン (vオド-ハス-パ-TW-L120、花玉社製) 108=1.53 | | | | | | | |
| | アルキルポリグルコシド; C9-11、榴縮合度1.3、40%水溶液(花王社製) 108-1.84 | | | | | | | |
| 0 | デカメチルシクロベンタシロキサン(シリコーンSH245、 東レ・ザ fu-zカが・シルコーン社ໝ | 19.06 | 17.44 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 19.34 | 22.34 |
| | パールIPP、花王社蚁 | 性値=60 9.53 | 3 8.72 | 11.00 | 13.80 | 10.00 | | |
| | 0、力ネグ社型) | 生值=0 | | 16.00 | 12.00 | 15,00 | 14.44 | 16.68 |
| | 流動パラフィン (ハイコールK230、カネダ社製) [C=24, 無機性値=0 | 性値=0 47.66 | 6 52, 35 | 26.00 | 28.00 | 33.40 | 38.42 | 44.39 |
| D | 精製水 | 1.63 | 13 1.74 | | 2.20 | 1.50 | 2.03 | 2.34 |
| 3 | イソステアリン酸 (日産化学社製) 108=0.56 | 1.48 | 8 2.31 | | 1.00 | | 0.98 | 1.13 |
| | ミリスチルアルコール(カルコール4098、花王社製) 108=0.36 | | | 9.00 | | | | |
| | オレイン酸デカグリセリル (サンソフトQ-175、太陽化学社製) 108=1.40 | | 8. 72 | | | | | |
| | 日清製油社製) | 10.8 | 98 | | | | | |
| ψ | テル;89%水溶液(GE-EH, 花王社製) | | | | | | 0.71 | 0.83 |
| 6: | 日本エマルジョン社製) | | | | 6.00 | | | |
| ₽ | ククス300di-IS、日本エマルジョン社製) | | | | | 6.10 | | |
| |)ソルビタン (v杆・-/ス・パ-Tm-L106、 花王社製) | | - | | | | 13.44 | |
| | ソルビタンモノステアレート (14ド・18P-510、花王社製) 108=0.93 | | | 6.00 | | | | |
| \neg | | | | | | | | |
| 外観 | { (25°C) | 半透明 | 月 — | 半透明 | 透明 | 愛明 | 透明 | 麗 |
| 在沃 | | 一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一 | 1 | 液状 | 数许 | 蒸 | 被状 | 数 |
| X | | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 义 | | о | Ι | В | Ω | ပ | Ω | Д |
| | 水50重量部と混合 | D | - | D | Ω | Q. | D | О |
| 剂 | 水50重魔部と混合時のメイク落ち(油性) | Δ | 1 | ∇ | × | × | 0 | 0 |
| 푔 | 水50重置部と混合時のメイク落ち(口紅) | 0 | ı | 0 | 0 | 0 | ◁ | ◁ |
| 张 | 流し年 | ٥ | ı | 0 | 0 | 0 | × | × |
| 额 | 総合性能 | × | 1 | × | × | × | × | × |
| | | | | | | | | |

| L_ | の位置)や、出 | | | | 承 | 福 | | | | - | | 퐈 | 数密 | | |
|----------|---|-------|-------|--------|--------|-------|--------|---------|--------|----------|---------|---------|-------|--|------------|
| | // // (安康/o) | 2 1 | 22 | 23 | 24 | 2.5 | 26 | 2.7 | 2.8 | 29 | 14 | 15 | 16 | 17 | 8 |
| 4 | サフラワー袖モノグリセリド (サンソフトNo.8090、太陽化学社製) * | | | | | | 3.24 | | | | | | | | |
| | オレイン酸モノグリセリド(エキセハの-95R、花王社製) | 1.30 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.26 | | 1.90 | 1.11 | 2.59 | | | | _ | |
| | モノイソステアリン酸ジグリセリル(コスモール41V、日将製油社製) | 99.7 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.52 | | 2.00 | 2.76 | 5.43 | | | | 3.86 | 4.46 |
| _ | モノオレイン酸ジグリセリル (サンソフト4-178、太陽化学社戦) | | | _ | | | 3.23 | | | | _ | | | | _ |
| | POE(8.3)モノアルキル(C3-11)エーテル(ソフタノール33、日本触ば社製) | 3.70 | 2.40 | 3.60 | 2.40 | 4.85 | | 3.00 | 4.12 | | | | | 5.76 | . 65 65 |
| | イソステアリルベンタエリスリルグリセリルエーテル (LC-2、花玉社製) | 8 -1 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 0.97 | | 59. | 1.05 | | | | | . es | <u>e</u> : |
| <u>m</u> | アルキルポリグルコシド: C9-11、糖絡合度1.3 (花正社製) | 2. 60 | 2.00 | 3.24 | 3, 12 | 3.10 | | 2.90 | | | | | | | |
| | モノラウリン酸POE(20)ソルビタン (はド・1パ・パ・1120、花玉社製) | | | | | | | 4.10 | 5.87 | | | | | | |
| | POE(のヤシ油間が散グリセリン (ユニグリAK-207、日本油脂柱製) | | | | | | 11.58 | | | | _ | | | | |
| | モノラウリン酸ポリエチレングリコール (エマノーン1112ng, 花王社製) | 9. 30 | 9. 75 | 8.05 | 8. 20 | 7.59 | 3.04 | | 4.20 | 12.90 | 15.00 | 14.00 1 | 14.00 | | |
| ပ | デカメチルシクロペンタシロキサン(ハリコ・ンスff245, 東レッヂウューンダ・シリコーンイ社製) | 18.50 | 18.00 | 18.00 | 18.00 | 17.93 | 5.69 2 | 20.00 | 19.85 | 19.10 20 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 9.34 | 22.34 |
| | パルミチン酸イソプロピル (エキセパールIPP、花王社製) | 5.00 | 4. 70 | 4.70 | 4.70 | 4.85 | 2.85 | 00.9 | 1.74 | 7.20 | 11.00 | 13.80 | 10.00 | | |
| | イソノナン酸イソトリデシル(サラコス913、日清製油社製) | | | | | | 21.44 | | | | | | | - | |
| | 流動パラフィン (ハイコール350、カネダ壮戦) | 36.00 | 34.40 | 35, 10 | 35. 75 | 34.88 | 83 | 35.80 3 | 38.65 | 13.68 | 16.00 | 15.00 | 15.00 | 14.43 | 16.68 |
| | 流動パラフィン (ハイコール236、カネダ社製) | 16.00 | 15.50 | 15.50 | 15.50 | 14.54 | 46.36 | 15.96 | 5.14 3 | 34.30 2 | 26.00 2 | 28.00 3 | 33.40 | 38. 42 | 44.39 |
| Ω | 数製火 | 4.85 | 5.60 | 4.86 | 4.68 | 4.65 | 1.18 | 4.34 | 3.30 | 4.80 | | 2. 20 | 1.50 | 2.03 | 2.34 |
| Œ | イソステアリン酸 (日産化学社製) | 1.50 | 1.30 | 0.60 | 0.00 | 2.13 | 0.46 | 1.20 | 0.91 | | | J. 00 | | 0.98 | - 13 |
| | ミリスチルブルコール(カルコール4098、花王社製) | 0.75 | 0.80 | 0.80 | 08.0 | | 0.93 | 1.00 | 0.57 | | 0.00 | | | | |
| | セチルアルコール(カルコール60、花玉社製) | | | 09.0 | | | | | | | _ | _ | | - | |
| | オレイルアルコール (オレイルアルコール#1500、共和油脂工業社製) | | | | 1.30 | | | _ | | | _ | | | - | |
| | イソステアリルグリセリルエーテル (GR-18、花王社製) | | 0.50 | | | | | | | | | _ | | | |
| | | | 0.10 | | | | | | | | | | | | |
| ψ. | | | | | | 0.73 | | 0.75 | 0.73 | - | | | | 0.71 | 0.82 |
| 6 | ŀ | _ | | | | | | | _ | | | 6.00 | | | |
| ₩ | | | | | | | | | | | | | 6.10 | | |
| | モノラウリン酸POE(6)ソルビタン(04ド・1パ・パ・TW-L106、花玉社館) | | - | + | | | | | | | | | _ | 3.44 | |
| ل | ソルビタンモノステアレート(drf・-NSPS10、 花玉社製) | | | | | - | | | | | 6.00 | | | _ | |

*:リノール磁モノグリセリドを60~80 重量%含有する

| | | | | ₩ | 層 | <u>E</u> | | | | | 式 | 較 | | |
|------------------------------|-----|----|----|----|----|----------|-----|----|----|-----|----|----|----|----|
| | 2.1 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 2.2 | 28 | 29 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 外観 (25℃) | 透明 | 一般 | 殿 | 透明 | 避 | 透明 | 凝明 | 屬 | 上級 | 半級明 | 施明 | 透明 | 透明 | 透明 |
| 性状 | 一被代 | 液状 | 液状 | 液状 | 被状 | 被状 | 梑 | 数 | 鰲 | 数决 | 数 | 被获 | 凝 | 液状 |
| メイク落ち(灿性) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 水と混合したときの透過率 (%) :水10 重畳部と混合 | A | A | Ą | Ą | S | Ą | Ą | Ą | Ą | В | Ω | U | Ω | Ω |
| 水50萬量部と混合 | В | В | В | В | ၁ | В | В | ပ | ပ | Ω | Ω | Ω | Δ | Ω |
| 水50 重量部と混合時のメイク落ち(池性) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | ◁ | × | × | 0 | 0 |
| 水50重量部と混合時のメイク落ち(口紅) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | ◁ | ⊲ |
| 洗い流し性 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | × | × |
| 総合性能 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | × | × | × | × | × |

実施例30~33、比較例19~27

表7及び表9に示す組成のクレンジング化粧料を実施例1~29と同様に製造し、同様に、得られたクレンジング化粧料の外観、性状、メイク落ち、水を混合したときの透過率、メイク落ち、洗い流し性、及び総合性能について評価した。また、クレンジング化粧料の粘度を、以下の方法により測定した。結果を表8及び表10に示す。

(粘度の測定)

25℃において、B型粘度計(ローター2、30rpm)で測定した。粘度計の針が振り切れる場合は、必要に応じてローター3、4を用いた。

| | The second secon | | 金松花 | 187 | | 소 | 益 | IEI I | |
|-----|--|----------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 成分(簡單%) | -L | | 145 | | ŀ | ¥ | | |
| | | | 3.0 | 3.1 | 19 | 2 0 | 2.1 | 2 2 | 2 3 |
| 4 | モノラウリン酸ジグリセリル (SYグリスター、阪本薬品工業社製) 108=1. | 90.1 | 5.00 | | | | | | |
| | モノイソステアリン酸ジグリセリル (コスモール41、日清製油社製) 108=0.79 | . 79 | | 3.86 | | | | | 2.97 |
| | モノオレイン敵ジグリセリル (サンソフトQ-17B、太陽化学社製) 10B=0.80 | . 80 | | | | 12.20 | | | |
| | ソフタノール33、日本触媒社製) | 17 | | 5.69 | | | | | 4.38 |
| | イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル(LC-2、花王社製) 103=0.92 | . 92 | | 1.00 | | | | _ | 0.77 |
| 82 | | . 34 | 11.00 | 6.27 | | | | | 4.82 |
| | POE(20)オクチルドデシルエーテル (エマトックス0D-20, 日本エマルジョン社製) 10B=1.30 | . 30 | | | | | 15.00 | 15.00 | |
| | アルキルボリグルコシド; C9-11、糖縮合度1.3、40%水溶液(花玉社製) 10B=1.84 | . 84 | | 6.27 | | | | | 4.82 |
| | モノオレイン酸POE(20)ソルピタン (レオドールスーパ-TW-0120、花王社製) 10B=1.39 | . 39 | | | | 7.80 | | | |
| ပ | デカメチルシクロペンタシロキサン(シリコーンSH245, 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) | | 21.50 | 19, 29 | | | | | 14.84 |
| | ダ社製) | C=35, 無機性值=0 | 15.80 | 15, 43 | | | | | 11.87 |
| | | C=24, 無機性値=0 | 39.00 | 40.50 | | | | - | 31.15 |
| | エキセパールTGO、花王社製) | C=27, 無機性値=180 | | | | | 27.50 | 27.50 | |
| | EX,日本油脂社製〉 | C=21, 無機性値=0 | | | | | 27.50 | 27.50 | _ |
| | スクワラン (岸本特殊肝油工業社製) | C=30, 無機性値=0 | | | 11.00 | 11.00 | | | |
| | カプリル酸・カプリン酸) グリセリン (ココナードMT、花王社製) | C=28, 無機性値=180 | | | 11.00 | 11.00 | | | |
| D | 精製水 | | 3.00 | | 29.00 | 42.00 | 6.50 | 6.50 | 15.39 |
| ııı | イソステアリン酸 (日産化学社製) | . 56 | 0. 70 | 0.97 | | | | | 0.75 |
| | ミリスチルアルコール (カルコール4098、花王社婴) | . 36 | 4.00 | | | | | | |
| | モノラウリン酸デカグリセリル (SYグリスター、阪本薬品工業社製) 100=1.60 | . 60 | | | 15.00 | | | | |
| | 、日本エスルジョン社製) | . 57 | | | 15.00 | | | | |
| ψ | POE(10)硬化ヒマシ油 (エマレックスメオヒー10、日本エマルジョン社製) 10B=0.69 | . 69 | | | | | 6.00 | | |
| 6: | OE(20)硬化ヒマシ油 (エマレックスHC-20、日2 | . 94 | | | | | | 6.00 | |
| 割 | 2-エチルヘキシルグリセリルエーテル;898水溶液(GE-EH、花王社製) 10B=1.05 | . 05 | | 0.72 | | | | | 0.55 |
| | 1, 3ーブチレングリコール | | | | 19.00 | 16.00 | | | 7.69 |
| | グリセリン | | | | | | 17.50 | 17.50 | |

| | 実施例 | 1000 | | 圱 | 緻 | 例 | |
|-----------------------------|-----|------|------------|--------|------|----------|-----|
| 成 分 (重量%) | 3.0 | 3.1 | 1 9 | 2.0 | 2 1 | 2 2 | 23 |
| 外観 (25℃) | 透明 | 透明 | 透明 | 半透明 | 透明 | 透明 | 半透明 |
| 性状 | 液状 | 液状 | 被状 | みるでインボ | 液状 | 液状 | 液状 |
| 粘度 (mPa・s) | 40 | 40 | 130 | 10800 | 520 | 810 | 45 |
| メイク落ち (油性) | 0 | 0 | ∇ O | ∇ | 4 | ◁ | VO |
| 水50 重量部と混合したときの透過率(%) | В | В | Ω | ပ | Ω | D | D |
| 粘度 (mPa・s) | 45 | 40 | 800 | 4600 | 560* | 280* | 110 |
| メイク格ち(油柱) | 0 | 0 | 4 | × | × | × | × |
| メイク落ち(口紅) | 0 | 0 | ٥ | × | × | × | × |
| 洗い流し在 | 0 | 0 | ◁ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 総合性能 | 0 | 0 | × | × | × | × | × |
| * · 水分 1 0 重量部涨加胜广芜1, by 增粘 | | | | | | | |

| o, | |
|----|--|
| 表 | |

| | は、公(畑畑の) | 寒 | 実施例 | | 式 | 較別 | |
|-----|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3 | 32 | 3 3 | 24 | 25 | 5 6 | 2.7 |
| ¥ | オレイン酸モノグリセリド (エキセ)JQ-95R、花王社製) | 1.40 | | | | | |
| | サフラワー油モノグリセリド (サンソフトNo. 8096、太陽化学社製)* | | 3.09 | | | | |
| | モノイソステアリン酸ジグリセリル (コスモール414、日将製油社製) | 2.50 | | _ | | | |
| | モノオレイン酸ジグリセリル (サンソフトQ-178. 太陽化学社製) | | 3.08 | | 12.20 | | |
| | POE(3.3)モノアルキル(C9-11)エーテル (ソフタノール33、日本触媒社製) | 3.70 | | | | | |
| | イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル (L C-2、花王社製) | 1.05 | | | | | |
| - | モノラウリン酸ポリエチレングリコール (エマノーン1112HG, 花王社製) | 7.50 | 2.90 | | | | |
| | POE(20)オクチルドデシルエーテル (エマレックス00-20、日本xxiv) 37社製) | | | _ | | 15.00 | 15.00 |
| | POE(7)ヤシ油脂肪酸グリセリン (ユニグリMK-207、日本油脂社製) | | 11.05 | | | | |
| | アルキルポリグルコシド; C9-11、糖縮合度1.3 (花王社製) | 3.20 | | | | | |
| | モノオレイン酸POE(20)ソルビタン(44,-11,-1,-14-0120、花玉社製) | | | | 7.80 | | |
| ა | デカメチルシクロベンタシロキサン(シリコーンSH245, 東レ・ダゥコーニンダ・シリコーン社製) | 18.00 | 5.43 | | | | |
| | パルミチン酸イソプロピル (エキセパールIPP、花王社製) | 4.50 | 2. 72 | | | | |
| | 統動パラフィン (ハイコール350、カネダ社製) | 15.50 | | | | | |
| | 煎動パラフィン (ハイコール230、カネダ社製) | 35.04 | 44.24 | | | | |
| | イソノナン酸イソトリデシル (サラコス913、日清製油社製) | | 20.44 | | | | |
| | 2-エチルヘキサン酸トリグリセリド (エキセパール160、花王社製) | | | | | 27.50 | 27.50 |
| | 流動イソパラフィン (パールリームEX、日本油脂社製) | | | | | 27.50 | 27.50 |
| | スクワラン (岸本特殊肝油工業所製) | | | 11.00 | 11.00 | | |
| | トリ (カブリル酸・カプリン酸) グリセリン (ココナードMT、花王社製) | | | 11.00 | 11.00 | | |
| Δ | 模 製水 | 4.80 | 5.72 | 29.00 | 42.00 | 6.50 | 6.50 |
| œ | イソステアリン酸 (日産化学社製) | 1.30 | 0.44 | | | | |
| | \neg | 0.81 | 0.89 | | | | |
| | モノラウリン酸デカグリセリル (SYグリスター、阪本薬品工薬社製) | | | 15.00 | | | |
| | POE(3)オレイルエーテル (エマレックス503、日本エマルジョン社製) | | | 15.00 | | | |
| ₩ | | | | | | 6.00 | |
| 6 : | POE(20)硬化ヒマシ油 (エマレックスHC-20、日本エマルジョン社製) | | | | | | 6.00 |
| 罰 | 2-エチルヘキシルグリセリルエーテル;89%水溶液 (GE-EH、花王社製) | 0.70 | | | | | |
| | 1, 3ープチレングリコール | | | 19.00 | 16.00 | | |
| | グリセリン | | | | | 17.50 | 17.50 |
| | - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 | | | | | | |

*:リノール酸モノグリセリドを 60~80 重驫%含有する

表10

| | 実 | 実施例 | | 比較 | 例 | |
|--------------------------|-----|-----|------------|-------|-----|------|
| : | 3 2 | 3 3 | 24 | 2.5 | 26 | 2.7 |
| 外観 (25℃) | 透明 | 透明 | 透明 | 半透明 | 透明 | 透明 |
| 性状 | 被状 | 液状 | 一被状 | เปริง | 液状 | 液状 |
| | | | | グラボ | | |
| 粘度 (mPa·s) | 38 | 30 | 130 | 10800 | 079 | 810 |
| メイク落ち (油性) | 0 | 0 | ∇ 0 | ◁ | ◁ | ◁ |
| 水50重量部と混合したときの透過率(%) | В | B | Q | ၁ | Ω | Ω |
| 粘度 (mPa·s) | 40 | 09 | 008 | 4600 | 560 | \$80 |
| 水50重量部と混合したときのメイク落ち(油性) | 0 | 0 | Ø | × | × | × |
| 水50 重量部と混合したときのメイク落ち(口紅) | 0 | 0 | ∇ | × | × | × |
| 洗い流し性 | 0 | 0 | ∇ | 0 | 0 | 0 |
| 総合性能 | 0 | 0 | × | × | × | × |

*:水分10重量部添加時に著しい増粘

実施例34~39

表11に示す組成のクレンジング化粧料を実施例1~29と同様にして製造し、同様に、得られたクレンジング化粧料の外観、性状、メイク落ち、水を混合したときの透過率、メイク落ち、及び洗い流し性について評価した。また、クレンジング化粧料の保存安定性を、以下の方法により測定した。結果を表11に併せて示す。

(保存安定性)

各クレンジング化粧料 50gを0 \mathbb{C} 、5 \mathbb{C} に保存し、1 週間後の外観を目視により評価し、以下の基準で示した。

〇:析出物がなく透明。

×:析出物が沈殿している、又は析出物により全体が濁っている。

表1.1

| | | < | | | 美加 | 施匆 | | |
|---|---|---|---|--------|-------|-------|-------|-------|
| オレイン酸モノグリセリド (エキセ)ルの-95R、花正社製) 2.40 1.88 1.69 1.40 1.03 モノイソステアリン酸シグリセリル (コスモール41V、目滑戦的柱製) 2.50 2.04 2.22 2.50 2.86 モノイソステアリン機シグリセリル (コスモール41V、目滑戦的柱製) 2.50 3.02 3.23 3.70 4.22 イソステアリルベンタエリスリルグリセリルエーテル (LC-2、花子社製) 1.50 1.07 1.06 <t< td=""><td></td><td>以 分 (里風%)</td><td></td><td></td><td>36</td><td>3.7</td><td></td><td></td></t<> | | 以 分 (里風%) | | | 36 | 3.7 | | |
| モノイソステアリン後ジグリセリル (コスモー)41%、目滑製油社製 1.50 2.04 2.25 2.50 2.86 FODE (3.3) モノインステアリンペンタエリスリルグリセリルエーテル (LC-2、花玉社製) 1.50 1.07 1.06 1.05 1.04 イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル (LC-2、花正社製) 5.10 5.19 5.05 4.80 4.55 モノラウリン機がリエテレングリコール (エマノーン112MC、水正社製) 8.30 7.13 7.04 7.50 6.74 イルミテン酸イリエテレングリコール (エマノーン112MC、水正社製) 6.00 5.30 5.31 8.30 4.50 3.80 ボルデンシロベンタシロギサン(リコール (エキレバー) (エキレイー) (エキレイン) (エキレインカイン (レイコー) (エキレイン) (エキレインステアリン酸 (日産化学社製) 1.50 | < | オアイン観モノ | 2.40 | 1.88 | 1.69 | 1.40 | 1.03 | 0.85 |
| インステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル(ソフタノール33、日本触媒社製 2.50 3.02 3.29 3.70 4.22 インステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル(LC-2、花王社製) 1.50 1.07 1.06 <td< td=""><td></td><td>アリン酸シグリセリル (コスモール41V.</td><td>1.50</td><td>2.04</td><td>27.7</td><td>2.50</td><td>2.86</td><td>3.04</td></td<> | | アリン酸シグリセリル (コスモール41V. | 1.50 | 2.04 | 27.7 | 2.50 | 2.86 | 3.04 |
| インステアリルベンタエリスリルグリセリルエーテル(LC-2、花荘杜製) 1.50 1.07 1.06 1.06 1.04 1.77テアリルベンタエリスリルグリセリルエーテル(LC-2、花荘杜製) 8.30 7.13 7.04 7.50 4.85 4.85 4.87 4.70 4.70 1.27 1.34 1.34 18.40 18.34 18.44 18.00 18.74 18.00 18.34 18.44 18.00 18.78 18.35 18.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2 | | POE(3.3)モノアルキル(09-11)エーテル (ソフタノール33、日本触媒社製) | 2.50 | 3.02 | 3, 29 | 3.70 | 4.22 | 4.49 |
| インナルボリグルコシド;C9-11、無縮合度1.3 (花三社製) 5.19 5.09 5.05 4.80 4.55 4.80 4.55 4.80 4.55 4.80 4.55 4.80 4.80 4.55 4.80 5.70 5.70 7.70 | | イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル (LC-2、花王社製) | 1.50 | 1.07 | 1.06 | 1.05 | 1.04 | 1.04 |
| モノラウリン酸ポリエチレングリコール(エマノーン11/2MC、花荘杜製) 8.30 7.13 7.04 7.50 6.74 6.75 デカメチルシクロペンタシロキサン(ツリン/SH245、東レ・ゲリコーンSH245、東レ・ゲリコーンSH245、東レ・ゲリコーンH20、オネグ牡製) 6.00 5.90 5.31 4.50 3.35 2.3 がルミテン酸イソプロピル (エキセパールIPP、北王社製) 6.00 5.90 5.31 4.50 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.35 3.20 3.05 3.7 3.1 1.1 1.20 1.28 1.28 1.35 1.14 1.1 1.20 0.76 | æ | I | 5.10 | 5.19 | 20.3 | 4.80 | 4.55 | 4.41 |
| デカメチルシクロペンタシロキサン(シリコーンSH245, 東レゲ ウローニンダ・シリコーン柱類) 18.00 18.34 18.44 18.00 18.78 1 バルミチン酸イソプロピル (エキセパールIPP、 花毛柱類) 6.00 5.90 5.91 4.50 3.26 流動パラフィン (ハイコール350、カネダ社型) 33.00 33.00 33.60 3.87 3.87 3.80 3.87 精動パラフィン (ハイコール350、カネダ社型) 34.0 3.46 3.47 3.77 1.28 1.28 1.5.0 <th< td=""><td></td><td>モノラウリン酸ポリエチレングリコール (エマノーン1112MG、花玉社製)</td><td>8.30</td><td>7.13</td><td>7.04</td><td>7.50</td><td>6.74</td><td></td></th<> | | モノラウリン酸ポリエチレングリコール (エマノーン1112MG、花玉社製) | 8.30 | 7.13 | 7.04 | 7.50 | 6.74 | |
| バルミチン酸イソプロピル (エキセパールIPR, 花王杜製) 6.00 5.90 5.31 4.50 3.26 流動パラフィン (ハイコール350, カネダ牡製) 33.00 33.59 34.28 35.04 36.73 3 流動パラフィン (ハイコール350, カネダ牡製) (15.00 15.28 15.29 15.29 15.50 15.32 1 精製水 イソステアリン酸 (日産化学杜製) 、240 3.46 3.37 3.20 3.37 3.20 3.58 ミリスチルアルコール (カルコール4098, 花玉杜製) 、1.10 1.20 1.28 1.25 1.30 1.14 1.20 1.20 1.30 1.30 3.03< | ပ | | 18.00 | 18.34 | 18.44 | 18.00 | 18.78 | 18.88 |
| 流動パラフィン (ソイコー)と360、カネダ社製) 33.60 33.50 33.69 34.28 35.64 36.72 < | | | 6.00 | 5.90 | 5.31 | 4.50 | 3. 25 | |
| ##Wがライン (ハイコール330, カネダ社製) 15.00 15.28 15.29 15.50 15.32 148 | | 流動パラフィン (ハイコール350、カネダ社製) | 33.00 | 33, 59 | 34.28 | 35.04 | 36.72 | 37.37 |
| #製み イソステアリン酸 (日産化学社製) 1.10 1.18 1.25 1.30 1.14 1.14 1.14 1.15 1.30 1.14 1.14 1.15 1.30 1.14 1.14 1.15 1.30 1.14 1.14 1.15 1.30 1.14 1.14 1.15 1.30 1.14 1.14 1.15 1.30 1.14 1.15 1.30 1.14 1.15 1.30 1.14 1.15 1.25 1.30 1.14 1.15 1.25 1.30 1.14 1.15 1.25 1.30 1.14 1.15 1.25 1.30 1.16 1.06 0.95 0.81 0.74 | | | 15.00 | 15.28 | 15.29 | 15.50 | 15.32 | 15.33 |
| イソステアリン酸 (日産化学社製) 1.20 1.28 1.25 1.30 1.14 ミリスチルアルコール (カルコール4098、花歪社製) 1.10 1.06 0.95 0.81 0.78 北イナバキシルグリセリルエーテル;89%水溶液 (GE-EH、花玉柱製) 1.00 0.76 0.76 0.76 0.76 0.79 0.74 観 (25℃) 瀬代 液状 水水 小 0 < | 0 | | 3.40 | 3, 46 | 3.37 | 3.20 | 3.03 | 2.94 |
| 注社製 1.10 1.06 0.95 0.81 0.78 5水溶液(GE-EH、花王社製) 1.00 0.76 0.76 0.70 0.74 本財 透明 透明 透明 透明 透明 透明 透明 水水 液状 液状 液状 液状 液状 液状 水水 り 日 日 日 日 日 日 (油性) 日 日 日 日 日 日 (油性) 日 日 日 日 日 日 (油性) 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 <td>Э</td> <td>イソステアリン酸</td> <td>1.20</td> <td>1.28</td> <td>1.25</td> <td>1.30</td> <td>1.14</td> <td>1.11</td> | Э | イソステアリン酸 | 1.20 | 1.28 | 1.25 | 1.30 | 1.14 | 1.11 |
| 3大冷液液 (GE-EH, 花毛社製) 1.00 0.76 0.76 0.70 0.74 海門 透明 透明 透明 透明 透明 透明 透明 海大 液状 次 〇 | | ミリスチルアルコール(カルコール4098、花王社製) | 1.10 | 1.06 | 0.95 | 0.81 | 0.58 | 0.48 |
| 透明 透明 透明 透明 透明 透明 透明 透明 | | (GE-EH, | 1.00 | 0.76 | 0.76 | 0. 70 | 0.74 | 0.74 |
| 一次 一次 一次 一次 一次 一次 一次 一次 | ž | (25℃) | 一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一 | 透明 | 透明 | 麗 | 透明 | 殿 |
| (強性) | 粒 | 铁 | 液状 | 液状 | 液状 | 被状 | 液状 | 被状 |
| (強性) | X | イク落ち (油性) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (連集) O O O O O O O O O O O O O O O O O O O | * | く50重量部と混合したときの透過率(%) | В | В | В | В | В | В |
| | 一 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 000 | 狡 | 3.流0性 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 0 | 杂 | 4存安定性 (0℃) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | (2£) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

実施例40~49、比較例28~32

表12及び表13に示す組成の液状油性組成物を製造し、それらの外観及び性状を実施例1~29と同様にして、また、水と混合して濁らない温度領域、水と混合したときの外観、油汚れ落ち、濡れた肌で使用したときの外観、マッサージ性、及びすすぎやすさについて評価した。結果を表12及び表13に併せて示す。

(製法)

成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を均一に混合して、液状油性 組成物を得た。

(評価方法)

(1) 水100重量部と混合した状態での濁らない温度領域(25~70℃); 20 ml スクリュー管に水3gと油性組成物3gをとり、振とうしながら70℃まで加温した後に、振とうしながら25℃までゆっくりと冷却し、ガラスビンの壁が透き通って見えない状態から透き通って見える状態に変化したときの温度、及び透き通って見える状態から透き通って見えない態に変化したときの温度をデジタル温度計で測定して、水100重量部と混合した状態での濁らない温度領域とした。

(2) 30℃で水100重量部と混合するまでの外観:

各油性組成物について、該組成物 100 重量部に対して 10 重量部づつ、計 100 重量部までの水を加えて混合していく過程において、それぞれ濁度計(デジタル比色計 mini photo 5;10 mm Φ ガラスセル;三紳工業社製)で波長 530 nmにおいて精製水をリファレンスにして透過率を測定し、酸化チタン(酸化チタン JA-C、粒径 $0.1\sim0.5$ μ m程度:テイカ社製)の懸濁水溶液の透過率と比較して、以下の基準で評価した。

A:100重量部までの水との混合で常に0.02重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より高い。

B:50~100重量部の水との混合で0.02重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低くなる。

C:10~40重量部の水との混合で0.02重量%酸化チタン懸濁水溶液の透過率より低くなる。

(3) 水100重量部と混合した状態での油汚れ落ち;

口紅(マックスファクター社製、リップフィニティー カラーリクィッドベース) を前腕部に直径約0.5cmに薄く塗り、15分放置して乾燥させた後、各クレンジング化粧料約25mgをのせ、指で軽く30回マッサージした。その後、流水で洗い流し、口紅の残り具合を目視で観察し、以下の基準で判定した。

○:口紅の落ちが良好。

X:メイクの落ちが不良。

(4)濡れた肌で使用したときの外観;

約36℃のぬるま湯でよく濡らして、水を切らない状態の手の平に、液状油性 組成物2gをとり、両手をすり合わせるようにしてよく伸ばしたとき、手の平に 広げられた剤の外観について評価した。

A:手の平が白くならない。

B:手の平が一部白っぽく見える。

C:手の平全体が白く見える。

(5)濡れた肌で使用したときのマッサージ性;

液状油性組成物2gをよく濡らして水を切らない状態の手の平にとり、両手を すり合わせるようにして伸ばすときのすべり感について官能評価した。

A:つるつるとよくすべり、マッサージ性が良好。

B: つるつるとすべり、マッサージ性が良好。

C:重過ぎる、または軽すぎてすべり感が弱くマッサージ性が不良。

(6) すすぎやすさ:

液状油性組成物2gをよく濡らして水を切らない状態の手の平にとり、両手を すり合わせるようにしてよく伸ばした後、前腕にぬりひろげた。そしてぬるま湯 で洗い流したときのすすぎやすさと、洗い流した後の肌の感じについて評価した。

A:さっぱりとすすげる。

B:すすぎやすいがさっぱりしない。

C:いつまでもぬるぬると肌に残り、すすぎにくい。

WO 03/080004 PCT/JP03/03412

表12

| | (多聲男) 专一组 | | | 紙 | 浥 | 例 | | | 比較例 | |
|----|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | | 89 | 40 | 41 | 4.2 | 43 | 44 | 28 | 2.9 | 30 |
| ¥ | POE(12)ジイソステアレート (エマレッ) | 0.80 | | | 8.2 | | | | | |
| | POE(30)ソルビトールテトラオレエート (レオドール430, 花王社製) | 0.90 | 9.0 | | | 8.0 | | 15.0 | | 20.0 |
| | POE(8)グリセリルモノイソステアレート (エマレックスGWIS108、日本ITM/ 3)社製) | 0.95 | | | | | 8.5 | | | |
| | POE(6)モノイソステアレート (PEIS-6、日本エマルジョン社製) | 0.91 | | 9.5 | | | | | | _ |
| B | POE(ク)ヤン油脂肪酸グリセリン (ユニ) | 1.22 | | | 17.0 | 14.0 | 11.0 | | | |
| | モノラウリン酸ポリエチレングリコール (エマノーン1112HG、花王社製) | 1.34 | 14.0 | 15.0 | | | | 10.0 | 20.0 | |
| ပ | イソノナン酸イントリデシル (サラコス913、日清オイリオ社製) | | | | 65.0 | | | | | |
| | 流動パラフィン (ハイコールK230、カネダ社製) | | 69.4 | 67.7 | | 69.5 | 73.0 | 74.5 | 72.0 | 73.0 |
| Q | | | 3.6 | 3.0 | 5.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 3.0 | 2.0 |
| မာ | POE(6)ジイソステアレート (エマレックス300di-1S, 日本エマルジョン社製) | 0.53 | | | | 8.0 | | | | |
| | ミリスチルアルコール (カルコー)14098、花玉社製) | 0.36 | | | 1.8 | | 4.0 | | | |
| | モノラウリン酸プロピレングリコール(エマレックスPGML、日本エマルジョン社製) | 0.53 | 4.0 | | | | | | 5.0 | |
| | ジイソステアリン敵ジグリセリル (コスモール42、日情オイリオ社製) | 0.41 | | | | | 3.0 | | | 5.0 |
| | イソステアリルグリセリルエーテル (GE-18(U)、花王社製) | 0.54 | | 4.8 | 3.0 | | | | | |
| | 混合IOB (A+B+E) | | 1.07 | 1.07 | 0.99 | 0.95 | 0.91 | 1.10 | 1.10 | 0.80 |
| | (A) / (A+B) | | 0.39 | 0.39 | 0.33 | 0.36 | 0.44 | 09.0 | 1 | 1 |
| | 外観 (25C) | | 藍頸 | 靈 | 透明 | 透明 | 靈 | 透明 | 半透明 | 吸過 |
| | 性状 | _ | 藜 | 被状 | 数 | 液状 | 液状 | 被状 | 被状 | 液状 |
| | 水100重量部と混合した状態での濁らない温度領域(25~70℃で測定) | | 27-46 | 25-42 | 25-37 | 25-40 | 25-44 | 37-54 | なし | なし |
| | 30℃で水100重歴部と混合するまでの外観 | | Ą | A | 4 | Æ | Ą | ပ | U | ၁ |
| | 30℃で水100重量部と混合した状態での油汚れ落ち | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | × | × | 0 |
| _ | 濡れた肌で使用したときの外観 | | Æ | ∢ | æ | K | В | ပ | ပ | Ú |
| | 濡れた肌で使用したときのマッサージ感 | | ₹. | Ā | മ | Ą | В | ပ | U | ပ |
| | क्रेक्टिकेट | | A | A | 4 | Ą | 4 | В | A | ပ |

表13

| 10 公 (海岛公) | | | TUV. | 実施 6 | 闽 | | 乃数色 | 例 |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| (2) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1 | 108 | 45 | 46 | 4.7 | 48 | 49 | 31 | 32 |
| A POE(30)ソルビトールテトラオレエート (レオドール430、花王社製) | 0.00 | 14.0 | 12.0 | 10.0 | 8.0 | 5.0 | 4.5 | 8.0 |
| B モノラウリン酸ポリエチレングリコール(エマノーン1112MG、花王牡製) | 1.34 | 9.0 | 11.0 | 12.0 | 12.0 | 15.0 | 18.0 | 4.0 |
| C 流動パラフィン (VイコーJ/K230、カネダ社製) | | 72.9 | 74.2 | 70.2 | 73.5 | 66.0 | 76.0 | 76.0 |
| D 精製水 | | 3.0 | 0 | 4.0 | 2.0 | 7.0 | 0 | 0 |
| E モノラウリン酸プロピレングリコール(エマレックスPGML、日本エマルジョン社製) | 0.53 | = | 2.8 | 3.8 | 4.5 | 7.0 | 1.5 | 12.0 |
| 混合IOB (A+B+E) | | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.21 | 0.79 |
| (A) / (A+B) | | 0,61 | 0.52 | 0.45 | 0.40 | 0.25 | 0. 20 | 0.67 |
| 外観 (25℃) | | 鬣 | 嫋 | 翅 | 極 | 透明 | 半透明 | 麗 |
| 性状 | | 被状 | 液状 | 液状 | 被決 | 梑 | 被张 | 数 |
| 水100重量部と混合した状態での濁らない温度領域(25~70℃で測定) | | 31-46 | 25-44 | 25-42 | 25-38 | 25-36 | ない | なし |
| 30℃で水100重量部と混合するまでの外観 | | A | Ą | Ą | ₹ | Ą | O | ပ |
| 30℃で水100重量部と混合した状態での油汚れ落ち | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | × | 0 |
| 濡れた肌で使用したときの外観(ぬるま湯約36℃) | | A | A | A | Æ | В | ပ | ပ |
| (冷水約17℃) | | ပ | A | A | A | В | ပ | ပ |
| 添わた肌で使用したときのマッサージ感 | | A | A | Ą | A | m | ပ | U |
| すすぎやすさ | | В | В | Ą | A | 4 | A | ပ |

産業上の利用可能性

本発明のクレンジング化粧料は、透明で美麗な液状を呈し、水が混入されても 使用中は可溶化状態を維持して白濁することがなく、クレンジング力が低下せず、 使用感も良好である。水で濡れた皮膚にも使用することができ、特に浴室での使 用に好適である。

請求の範囲

- 1. 次の成分(A)~(D):
- (A)(a) 炭素数12~18の脂肪酸残基を有するモノグリセリン脂肪酸エステル、
 - (b) 炭素数12~18の脂肪酸残基を有するポリグリセリン脂肪酸エステル、
 - (c) イソステアリルペンタエリスリルグリセリルエーテル、及び
 - (d) IOB0.75~1.05であるポリアルキレングリコール鎖を有する液状の非イオン界面活性剤

から選ばれる1種以上の非イオン界面活性剤、

- (B) (A) 以外の IOB 1. 1以上の非イオン界面活性剤、
- (C) 液体油成分、
- (D) 12 重量%以下の水

を含有する組成物であって、該組成物 1 0 0 重量部に対して 5 0 重量部の水を加えたときに白濁しない透明な液状クレンジング化粧料。

- 2. 成分(B)の非イオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、脂肪酸ポリオキシエチレングリセリル、モノ脂肪酸ポリオキシエチレングリセリン、アルキルグルコシド及びポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルから選ばれる1種以上である請求項1記載のクレンジング化粧料。
- 3. 成分(A)を1~15重量%、成分(B)を5~30重量%含有する請求項 1又は2記載のクレンジング化粧料。
- 4. 成分(C)を50~85 **重量**%含有する請求項1~3のいずれか1項記載の クレンジング化粧料。
- 5. 更に、成分(E):
- (E) IOB0.6以下である、非イオン界面活性剤、高級アルコール、高級脂肪酸、又はグリセリン誘導体

を含有する請求項1~4のいずれか1項記載のクレンジング化粧料。

6. 成分 (A) の (a) が、オレイン酸モノグリセリド、リノール酸モノグリセリド及びイソステアリン酸モノグリセリドから選ばれるものである請求項 $1 \sim 5$ のいずれか1項記載のクレンジング化粧料。

7. 成分(A)の(b)が、炭素数12~18の脂肪酸と重合度2~6のポリグリセリンとのエステルである請求項1~6のいずれか1項記載のクレンジング化粧料。

- 8. 成分(A) として、(a) 及び(b) を 20:80~80:20 (重量比) の範囲で含有する請求項1~7のいずれか1項記載のクレンジング化粧料。
- 9. 成分(A)の(d)が、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンアルキルエーテルから選ばれるものである請求項1~8のいずれか1項記載のクレンジング化粧料。10. 該組成物100重量部に対して100重量部までの水を加えて混合するとき、
- 10. 設組成物100 単重部に対して100 単重部までの水を加えて混合するとき、常に透明又は半透明の状態をとる温度が28~32℃の範囲内に存在することを特徴とする請求項1~9のいずれか1項記載のクレンジング化粧料。
- 11. (d) I O B O . 75~1.05であるポリアルキレングリコール鎖を有する液状の非イオン界面活性剤、
- (B) IOB1. 1以上の非イオン界面活性剤、
- (C) 液体油成分、
- (D) 12重量%以下の水、及び
- (E) IOB0. 6以下である、非イオン界面活性剤、高級アルコール、高級脂肪酸、又はグリセリン誘導体

を含有する組成物であって、該組成物 100 重量部に対して 100 重量部までの水を加えて混合するとき、常に透明又は半透明の状態をとる温度が $28 \sim 32$ の範囲内に存在することを特徴とするクレンジング化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/03412

| | SIFICATION OF SUBJECT MATTER .C1 ⁷ A61K7/02 | | | | |
|---|--|---|-----------------------|--|--|
| According t | to International Patent Classification (IPC) or to both a | national classification and IPC | | | |
| | S SEARCHED | | | | |
| Minimum d Int. | ocumentation searched (classification system followed C1 A61K7/00-7/50 | by classification symbols) | | | |
| | tion searched other than minimum documentation to th | | | | |
| Electronic d | lata base consulted during the international search (nar | ne of data base and, where practicable, sea | rch terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where a | | Relevant to claim No. | | |
| Х | JP 8-40827 A (Pola Chemical 13 February, 1996 (13.02.96) Claims; Par. No. [0019]; exam (Family: none) | r | 1,3,4,5,9,10 | | |
| х | JP 11-35421 A (Shiseido Co., 09 February, 1999 (09.02.99) Claims; Par. No. [0018]; exa (Family: none) | , | 1-5,9-11 | | |
| х | JP 2000-136114 A (Pola Chemi 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; examples (Family: none) | ical Industries Inc.), | 1-5,7,10-11 | | |
| - Formite | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | | |
| | Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. | | | | |
| "A" docume consider date "L" docume cited to special "O" docume means "P" docume than the | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date calaimed "A" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 27 June, 2003 (27.06.03) Date of mailing of the international search report 08 July, 2003 (08.07.03) | | | | | |
| | ailing address of the ISA/ nese Patent Office | Authorized officer | | | |
| Facsimile No | acsimile No. Telephone No. | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/03412

| - 1 | | T |
|-----------------|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Х | JP 10-251124 A (Pola Chemical Industries Inc.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims; examples 1, 4 (Family: none) | 1-3,5,9-11 |
| P,X | <pre>JP 2002-241224 A (Shiseido Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; examples 5, 10 (Family: none)</pre> | 1-3,5,9-11 |
| Х | EP 758641 A (DAICEL CHEM IND LTD.), 19 February, 1997 (19.02.97), Claims 48 to 51; page 25, line 2 to page 26, line 5 & JP 9-208444 A Claims; Par. Nos. [0022], [0024], [0027] & DE 69610050 A & US 6278008 A & US 6339165 A | 1-5,9-11 |
| x | <pre>JP 4-5213 A (Kao Corp.), 09 January, 1992 (09.01.92), Claims; examples 2, 4, 5 (Family: none)</pre> | 1-5,9-11 |
| х | JP 6-219923 A (Nihon Zetokku Kabushiki Kaisha), 09 August, 1994 (09.08.94), Claims 2 to 4; examples 3 to 6 (Family: none) | 1-5,9-11 |
| P,X | JP 2003-12456 A (SAKAMOTO YAKUHIN KOGYO CO., LTD.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; examples 2, 3, 5 (Family: none) | 1-5,7,9-11 |
| x | JP 4-224507 A (Kose Corp.), 13 August, 1992 (13.08.92), Claims . (Family: none) | 1-5,7,9-11 |
| | JP 3-161428 A (Kanebo, Ltd.), ll July, 1991 (11.07.91), Claims; example 5 (Family: none) | 1-5,9-11 |

| A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.CL ⁷ A61K7/02 | | | | |
|--|--|------------------|-------------------|--|
| | テった分野 ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ニュー・ | | | |
| 調査を行った Int. CL' A61 | 最小限資料(国際特許分類(IPC)) K7/00-7/50 | | | |
| 最小限資料以外 | トの資料で調査を行った分野に含まれるもの | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | | |
| | | | | |
| | 5と認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると | ときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| Х | JP 8-40827 A (ポーラ化成工業株式 特許請求の範囲, [0019], 実施例 1, | * • • | 1, 3, 4, 5, 9, 10 | |
| Х | JP 11-35421 A(株式会社資生堂) 特許請求の範囲,[0018],実施例 1 | | 1-5, 9-11 | |
| 区欄の統名 | さにも文献が列挙されている。 | □ パテントファミリーに関する別 | 紙を参照。 | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願「C」同一パテントファミリー文献 | | | | |
| 国際調査を完了した日 27.06.03 国際調査報告の発送日 08.07.03 | | | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先特許庁審査官(権限のある職員) 国体署等に 事便番号100-8915特許庁審査官(権限のある職員) 関備 美穂4C 9166東京都千代田区霞が関三丁目4番3号電話番号 03-3581-1101 内線 3402 | | | | |

| C (641 +1) | 関連すると認められる文献 | | | |
|------------------|---|---------------|--|--|
| C (統き). 引用文献の | 敗連すると終めり和る关 暦 | 関連する | | |
| カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 | | |
| Х | JP 2000-136114 A (ポーラ化成工業株式会社) 2000.05.16 特許請求の範囲,実施例 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 10-11 | | |
| Х | JP 10-251124 A(ポーラ化成工業株式会社) 1998.09.22 特許請求の範囲,実施例1,4(ファミリーなし) | 1-3, 5, 9-11 | | |
| PX | JP 2002-241224 A(株式会社資生堂) 2002.08.28 特許請求の範囲,実施例5,10 (ファミリーなし) | 1-5, 9-11 | | |
| Х | EP 758641 A1 (DAICEL CHEM IND LTD) 1997.02.19 Claim 48-51, P25 line2 - P26 line 5 & JP 9-208444 A, 特許請求の範囲, [0022], [0024], [0027] & DE 69610050 A & US 6278008 A & US 6339165 A | 1-5, 9-11 | | |
| Х | JP 4-5213 A (花王株式会社) 1992.01.09 特許請求の範囲,実施例2,4 , 5 (ファミリーなし) | 1-5, 9-11 | | |
| х | JP 6-219923 A (日本ゼトック株式会社) 1994.08.09 請求項2~4,実施例3~6 (ファミリーなし) | 1-5, 9-11 | | |
| PX | JP 2003-12456 A (阪本薬品工業株式会社) 2003.01.15 特許請求の範囲,実施例2,3,5 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-11 | | |
| Х | JP 4-224507 A (株式会社コーセー) 1992.08.13 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5, 7, 9-11 | | |
| х | JP 3-161428 A(鐘紡株式会社)1991.07.11 特許請求の範囲,実施例5(ファミリーなし) | 1-5, 9-11 | | |
| | . • | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |